

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C07B 63/00	A1	(11) 国際公開番号 WO99/52841
		(43) 国際公開日 1999年10月21日(21.10.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01896		(74) 代理人 弁理士 社本一夫, 外(SHAMOTO, Ichio et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo, (JP)
(22) 国際出願日 1999年4月9日(09.04.99)		(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(30) 優先権データ 特願平10/97819 1998年4月9日(09.04.98)	JP	(75) 発明者 中原光一(NAKAHARA, Koichi)[JP/JP] 〒560-0861 大阪府豊中市東泉丘3-4-A211 Osaka, (JP) 藤井敬久(FUJII, Takahisa)[JP/JP] 〒617-0836 京都府長岡京市勝竜寺17-2-301 Kyoto, (JP) 幹 渉(MIKI, Wataru)[JP/JP] 〒652-0803 兵庫県神戸市兵庫区大開通5-1-15 Hyogo, (JP) 永見憲三(NAGAMI, Kenzo)[JP/JP] 〒532-0005 大阪府大阪市淀川区三国本町3-8-12-509 Osaka, (JP) 新井邦夫(ARAI, Kunio)[JP/JP] 〒982-0032 宮城県仙台市太白区富沢3-4-6 Miyagi, (JP)

(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING AROMATIC COMPOUNDS VIA TREATMENT WITH SUPERCRITICAL WATER

(54)発明の名称 超臨界水処理による芳香族化合物の製造方法

(57) Abstract

A process for producing aromatic compounds or polymers thereof from a plant body within a short period of time by a convenient procedure. More particularly, a plant body is treated with supercritical water or subcritical water to thereby liberate aromatic compounds contained in the plant body and/or aromatic compounds formed through the decomposition of components of the plant body therefrom and then the thus liberated aromatic compounds are isolated to thereby give aromatic compounds or polymers thereof.

(57)要約

本発明は、植物体から短時間にかつ簡便な操作で芳香族化合物またはその重合体を製造する方法を提供する。具体的には、植物体を超臨界水または亜臨界水で処理することにより、植物体に含まれる芳香族化合物および／または植物体中の成分から分解して生じた芳香族化合物を植物体外に遊離させ、遊離した芳香族化合物を単離することにより、芳香族化合物またはその重合体を製造する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルガリア・ファン	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダッド・トバゴ
CG コンゴー	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジエール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴースラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明細書

超臨界水処理による芳香族化合物の製造方法

5

発明の属する技術分野

本発明は、植物体からの芳香族化合物の製造方法に関するものであって、特に植物体を超臨界状態または亜臨界状態の水で処理することにより、短時間におかつ簡便な操作で芳香族化合物を製造する方法に関する。

従来の技術

10 植物体中には、種々の芳香族化合物、例えばバニリン、没食子酸、エラグ酸、プロトカテキュー酸等を構成単位とするリグニン、エラグタンニンなどの高分子化合物が含まれていることは知られている。一方、植物体中に含まれる芳香族化合物を得る方法としては、従来、加熱変性（特開平09-59519）、電子線照射（特開昭50-121392）、爆碎（特開昭61-19895；特開昭63-222802；特開平02-117400
15 ；特開平04-126725；特開平04-145027）などの過激な分解を伴う抽出法のみが知られている。

芳香族化合物は特有の芳香を持つものが多く、中でもバニリンは、食用香料として、アイスクリーム、キャンデーなどの食品やリキュール、タバコなどの嗜好品のフレーバーとして広く使われているが、工業的には、オイゲノールやサロフ20 ラールから誘導されるプロトカテキアルデヒドをアルカリとジメチル硫酸でメチル化するか、亜硫酸パルプ廃液中のリグニンスルホン酸を酸化的に処理して合成されている。バニラ豆などから抽出する方法も行われているが、大量の原料から微量しか採ることが出来ない。また、芳香族化合物の1つであるシリンガアルデヒドは清酒の香気成分として知られているが、この化合物を工業的に製造する25 方法は知られていない。さらに、没食子酸は脱酸素剤、写真の現像剤、インキ及び染料の原料、收敛剤、止血剤として利用されている。

ところで、超臨界流体に関しては、抽出、精製、合成、分解と様々な応用研究がなされている。超臨界水については、PCB、ダイオキシンの無害化等の研究（特開平9-327678号）がなされている一方、バイオマスの分解反応についても研究

され、特開平5-31000 には、超臨界水を溶媒として用い、天然又は合成高分子化合物を選択的に加水分解または熱分解してポリマー類を構成単位若しくはそれらのオリゴマー程度の結合体まで分解する方法、具体的には紙、木材、わら等のポリマー資源中に大量に含まれているセルロースからのグルコースの生成、あるいはリグニン系試料の低分子化が報告されている。また、特開平9-268166には蛋白質を超臨界状態の水で加水分解して種々のアミノ酸を製造する方法が記載されている。

しかしながら、植物体を超臨界状態の水で処理することにより、芳香族化合物が得られることは知られていなかった。

10 発明の概要

本発明は、植物体から短時間にかつ簡便な操作で芳香族化合物を製造する方法を提供するものである。

本発明はさらに、加熱変性法等の従来の方法で搾りカスとして生じていた廃棄物を排出しない、芳香族化合物の製造方法を提供するものである。

15 図面の簡単な説明

図1は、ミズナラ材から得られた芳香族化合物の高速液体クロマトグラフィーの結果を示す図である。

図2は、杉材から得られた芳香族化合物の高速液体クロマトグラフィーの結果を示す図である。

20 図3は、桧材から得られた芳香族化合物の高速液体クロマトグラフィーの結果を示す図である。

図4は、竹材から得られた芳香族化合物の高速液体クロマトグラフィーの結果を示す図である。

発明の詳細な説明

25 本発明は、植物体を超臨界水または亜臨界水で処理することにより、植物体に含まれる芳香族化合物および/または植物体中の成分から分解して生じた芳香族化合物を植物体外に単体または重合体として遊離させ、遊離した芳香族化合物またはその重合体を分離精製することにより、短時間にかつ簡便な操作で植物由來の芳香族化合物またはその重合体を製造する方法である。

芳香族化合物

本発明の方法により得られる芳香族化合物またはその重合体は、植物体の種類により種々のものが含まれるが、代表的芳香族化合物またはその重合体としては下記のものが挙げられる。

5 a) フェニルプロパノイド類

バニリン、バニリン酸、コニフェリルアルデヒド、コニフェリルアルコール、シリンジ、シリンガアルデヒド、シリンジ酸、シナピン酸等、さらにこれらの重合体。

10 b) ピロガロール誘導体

ピロガロール、没食子酸、エラグ酸等、さらにこれらの重合体。

c) ピロカテコール誘導体

ピロカテコール、プロトカテキュー酸等、さらにこれらの重合体。

使用する植物材

原料として使用する植物の種類は特に限定されないが、竹、杉、桧、ミズナラ、桜、トチ、松、ヒバ、栗、笹、櫻、桐、梅、桃、楓、櫻、藤、樅、榆、銀杏、椿、柳、桑、チーク、マホガニー、木蓮、柿、杏、花梨、ハマナス、バラ、枇杷、ボケ、キンモクセイ、楠、イチイ、アカシア、ウコギ等が例として挙げられる。

本発明においては、これらの植物は、幹、樹皮、茎、枝、根、葉、花、芽、種子等のいずれの部分も使用できるが、典型的には木質部または花部を用いる。例えば、醸造品、飲食品等の製造および/または保存に使用した木製容器を植物体として用いれば、廃材の有効利用にもつながるので好ましい。植物体は、前処理で細断、細切ないし粉末化して超臨界水処理の効率化および芳香族化合物またはその重合体の回収の向上を図ることが好ましい。

超臨界水処理の条件

25 本発明の方法は、植物体を超臨界水で処理することを特徴とする。

物質には固体、液体、気体の3つの状態があることはよく知られている。気体と液体が混じり合っている状態から、徐々に温度と圧力を上げていき、ある特定の圧力と温度（臨界点）を越えると、気体と液体の境界面が消失して両者が渾然一体となった流体の状態を維持する範囲が存在する。こうした流体を超臨界流体

といい、気体と液体の中間の性質を持つ高密度の流体となる。すなわち液体のように種々の物質を溶解すると同時に気体のように高い流動性を持つ。

水の場合の臨界点は、温度374 °C及び圧力221 気圧であり、超臨界水とは、この臨界点を越えた特定の範囲の温度および圧力状態の水を意味する。超臨界水は5、温度、圧力に依存して密度、粘度、誘電率、イオン積、及び拡散係数等の値が連続的に変化する。反応溶媒として重要な指標である溶解度は密度の増大とともに大きくなることが知られている。溶解性に係わるもう一つの重要な要素は誘電率であるが、誘電率は密度の増大とともに大きくなり、温度の上昇につれて減少する。温度が充分に高ければ誘電率は非常に小さくなり、水はイオン間の静電気10力を遮蔽することが殆どできなくなる。この条件下では、溶解しているイオン種の多くはイオン対として存在することになり、したがって超臨界水は、極性物質というよりも非極性物質として振舞うのである。ちなみに超臨界状態における水のpHは4であり、したがって水素イオン濃度は1／10000となるが、一方水酸イオン濃度も1／10000であり、液体での水とはまったく異なった性状であるこ15とが理解できる。

本発明は、上記超臨界水の特徴を利用して芳香族化合物を製造するものである。したがって、加熱変性により植物体から芳香族化合物を製造する従来の技術（特開平09-59519）と比べて、加熱方法によって2次的に生じる副産物が生じない20点で本質的に異なり、芳香族化合物が容易かつ短時間に高収率で製造できるのである。このような、本発明の特徴に鑑み、超臨界水に準じる亜臨界水により植物体を処理しても同様に芳香族化合物を得ることができることは容易に予測される。したがって、以下における超臨界水についての言及には、文脈から明らかな場合は亜臨界水も含まれる。

超臨界水処理に際して植物体と水とは、例えば、植物体1に対して水約1から251,000の割合、好ましくは水約5から200の割合で混合する。反応容器は超臨界水処理を行うために適する任意のものでよく、製造規模に応じて適宜選択してよいが、例えば容量が約1m¹から10m¹、好ましくは約10m¹から11の密閉容器（好ましくはSUS合金等の金属製）を使用する。この容器中におおよそ30から40%（V/V）好ましくは32から35%（V/V）の水を充填し、これに上記の割合で植物体を添

加する。芳香族化合物の製造のためには、処理を嫌気状態で行うことが好ましく、そのために、容器内を脱気するか、窒素あるいはアルゴン等の不活性ガスで充分に容器内部および水を置換して密閉するとよい。処理は約374°Cの温度（このときの圧力は約221気圧以上とする）～約500°Cの温度（約300気圧以上）下において、水がいわゆる超臨界状態にある条件下で、あるいは約300°C（約150～200気圧）を超えるいわゆる亜臨界状態の条件下で行う。処理時間は約30分間以内、好ましくは約2分間以内である。

処理の時間および温度の条件は、原料の植物体および製造目的とする芳香族化合物により、あるいは製造規模等の各種条件によって、上記範囲から適宜選択する。例えば、反応時間の短縮あるいは反応温度の低温での設定により、各種芳香族化合物の重合体を得ることも可能である。そのための具体的条件は、実験により容易に確認可能である。

芳香族化合物の分離精製

超臨界状態の水で処理した植物体は、反応容器ごと氷水等を用いて急冷するなどの手段で冷却し、充分に温度が下がったのを確認して開封する。通常、水溶性物質は水溶液として回収され、脂溶性物質は反応溶液の壁面にタール状に付着する。芳香族化合物は脂溶性を示すことが多く、したがって、壁面付着部分をアルコール類、アセトン、ジメチルスルフォキシド、アセトニトリル等の有機溶媒を使用して回収する。回収した脂溶性混合物は、適宜、活性炭、吸着担体等を用いて前処理をした後、そのまま、あるいは場合によってはそれぞれの化合物群、もしくは単一の化合物にまで分離精製して目的に応じて使用する。精製法としては、シリカゲル、オクタデシル、シアノプロピル、*t*-ブチル基などで修飾したシリカゲル、陽または陰イオン交換体、疎水性樹脂、セルロース等を担体とする各種クロマトグラフィーの実施、電気泳動法の実施、各種分離膜の使用、各種樹脂の使用、液液分配法の実施等によるが、これらの手法に限定されるものではない。

芳香族化合物を抽出した後のタール状物質は、さらに別の有用成分を含んでいる可能性がある。例えば、ヘキサン-ジエチルエーテルでさらに抽出して精油成分を単離することが可能である。

また、反応容器内から回収された水溶液は、例えばグルコースやリグニン系の低分子化合物を含んでいる可能性があり、必要に応じてそれらを別途単離してもよい。

実施例 1

5 ミズナラ材を鋸を用いて細切、粉末化した。SUS 合金製の反応容器（内容量10ml）に蒸留水3.25mlを入れ、これにミズナラ材粉末500mg を添加後、充分に窒素を用いて容器内を置換し、速やかに密閉した。別途準備した380 °Cに保温中の樹脂製バス（マントルヒーターに充填）に反応容器を入れ、45秒間反応後、氷水に容器ごと浸けて冷却した。内容物の温度が40°Cになった時点で容器を開封し、まず水溶液を除去した後、壁に付着したタール状物質を、エチルアルコールを用いて回収した。エチルアルコール溶液（約10ml）は終濃度2,000ppmの活性炭で処理し、その成分組成を高速液体クロマトグラフィーを用いて確認した（担体；ナカラライテスク製ODS 逆相、移動相；2 %酢酸含有水から2 %酢酸および25%メチルアルコール含有水まで50分間グラディエント溶出、流速1ml /分、検出波長280nm）。

20 その結果を第1図に示す。なお、これらの芳香族化合物は、そのまま混合物で使用するか、あるいは同カラムクロマトグラフィーを行って化合物群、単一化合物として抗酸化剤として使用した。なお、確認した芳香族化合物は保持時間の短い方から順に没食子酸、プロトカテキュ酸、バニリン酸、シリング酸、バニリン、シリングアルデヒド、コニフェリルアルデヒドおよびシナピンアルデヒドであった（図中、矢印で示す）。

実施例 2

25 杉材を鋸を用いて細切、粉末化した。SUS 合金製の反応容器（内容量10ml）に蒸留水3.25mlを入れ、これに杉材粉末500mg を添加後、充分に窒素を用いて容器内を置換し、速やかに密閉した。別途準備した380 °Cに保温中の樹脂製バス（マントルヒーターに充填）に反応容器を入れ、45秒間反応後、氷水に容器ごと浸けて冷却した。40°Cになった時点で容器を開封し、まず水溶液を除去した後、壁に付着したタール状物質を、エチルアルコールを用いて回収した。エチルアルコール溶液（約10ml）は終濃度2,000ppmの活性炭で処理し、その成分組成を高速液体

クロマトグラフィーを用いて確認した（担体；ナカライトスク製ODS 逆相、移動相；2 %酢酸含有水から2 %酢酸および25%メチルアルコール含有水まで50分間グラディエント溶出、流速1ml／分、検出波長280nm）。

その結果を第2図に示す。なお、これらの芳香族化合物は、そのまま混合物で使用するか、あるいは同カラムクロマトグラフィーを行って化合物群、单一化合物として着香料として使用した。なお、確認した芳香族化合物は保持時間の短い方から順に没食子酸、プロトカテキュー酸、バニリン酸、シリンジ酸、バニリン、シリンガアルデヒド、コニフェリルアルデヒドおよびシナピンアルデヒドであった（図中、矢印で示す）。

10 実施例3

桧材を鋸を用いて細切、粉末化した。SUS 合金製の反応容器（内容量10ml）に蒸留水3.25mlを入れ、これに桧材粉末500mg を添加後、充分に窒素を用いて容器内を置換し、速やかに密閉した。別途準備した380 °Cに保温中の樹脂製バス（マントルヒーターに充填）に反応容器を入れ、45秒間反応後、氷水に容器ごと浸けて冷却した。40°Cになった時点で容器を開封し、まず水溶液を除去した後、壁に付着したタール状物質を、エチルアルコールを用いて回収した。エチルアルコール溶液（約10ml）は終濃度2,000ppmの活性炭で処理し、その成分組成を高速液体クロマトグラフィーを用いて確認した（担体；ナカライトスク製ODS 逆相、移動相；2 %酢酸含有水から2 %酢酸および25%メチルアルコール含有水まで50分間グラディエント溶出、流速1ml／分、検出波長280nm）。

その結果を第3図に示す。なお、これらの芳香族化合物は、そのまま混合物で使用するか、あるいは同カラムクロマトグラフィーを行って化合物群、单一化合物として抗酸化剤及び着香料として使用した。なお、確認した芳香族化合物は保持時間の短い方から順に没食子酸、プロトカテキュー酸、バニリン酸、シリンジ酸、バニリン、シリンガアルデヒド、コニフェリルアルデヒドおよびシナピンアルデヒドであった（図中、矢印で示す）。

実施例4

竹材を鋸を用いて細切、粉末化した。SAS 合金製の反応容器（内容量10ml）に蒸留水3.25mlを入れ、これに竹材粉末500mg を添加後、充分に窒素を用いて容器

内を置換し、速やかに密閉した。別途準備した380 °Cに保温中の樹脂製バス（マントルヒーターに充填）に反応容器を入れ、45秒間反応後、氷水に容器ごと浸けて冷却した。40°Cになった時点で容器を開封し、まず水溶液を除去した後、壁に付着したタール状物質を、エチルアルコールを用いて回収した。エチルアルコール溶液（約10ml）は終濃度2,000ppmの活性炭で処理し、その成分組成を高速液体クロマトグラフィーを用いて確認した（担体；ナカライトスク製ODS 逆相、移動相；2 %酢酸含有水から2 %酢酸および25%メチルアルコール含有水まで50分間グラディエント溶出、流速1ml /分、検出波長280nm）。

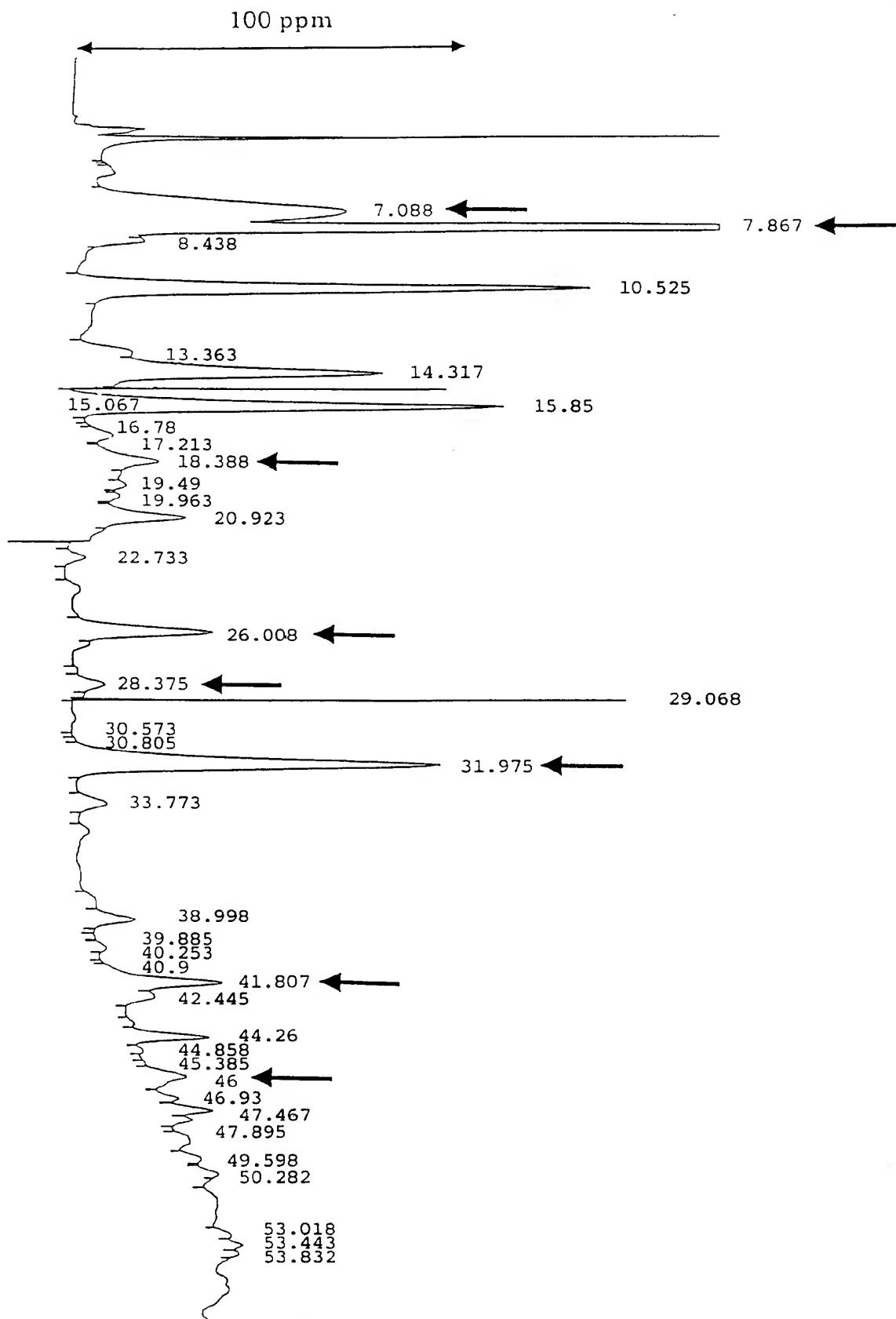
その結果を第4図に示す。なお、これらの芳香族化合物は、そのまま混合物で使用するか、あるいは同カラムクロマトグラフィーを行って化合物群、单一化合物として着香料として使用した。なお、確認した芳香族化合物は保持時間の短い方から順に没食子酸、プロトカテキュー酸、バニリン酸、シリンジ酸、バニリン、シリンガアルデヒド、コニフェリルアルデヒドおよびシナピンアルデヒドであった（図中、矢印で示す）。

15 発明の効果

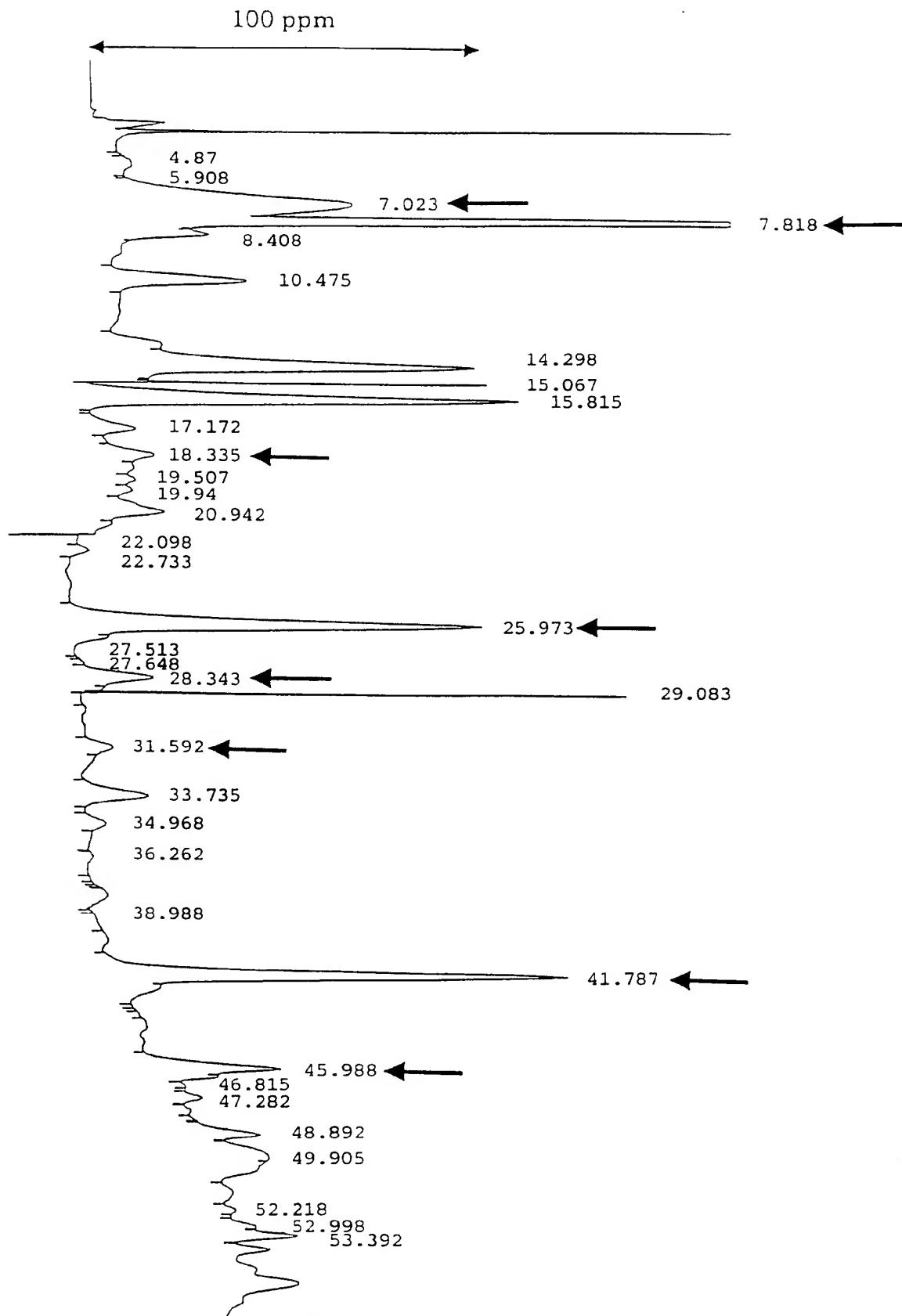
本法を用いることによって、従来法よりも短時間で簡便に、かつ混合物、化合物群あるいは単一化合物として、有用な芳香族化合物またはその重合体を得ることが出来る。また、植物体として、例えば酒類の製造後の樽を使用することにより、従来廃物とされていた材料を有効に活用できる。得られた芳香族化合物またはその重合体は、食用香料、嗜好品のフレーバー、清酒用の香気成分、その他広範な用途に使用できる。さらに、本発明の方法により芳香族化合物を製造する場合、従来の方法で排出されていた搾りカスとしての廃棄物が排出されず、環境に優しい技術が提供される。

請求の範囲

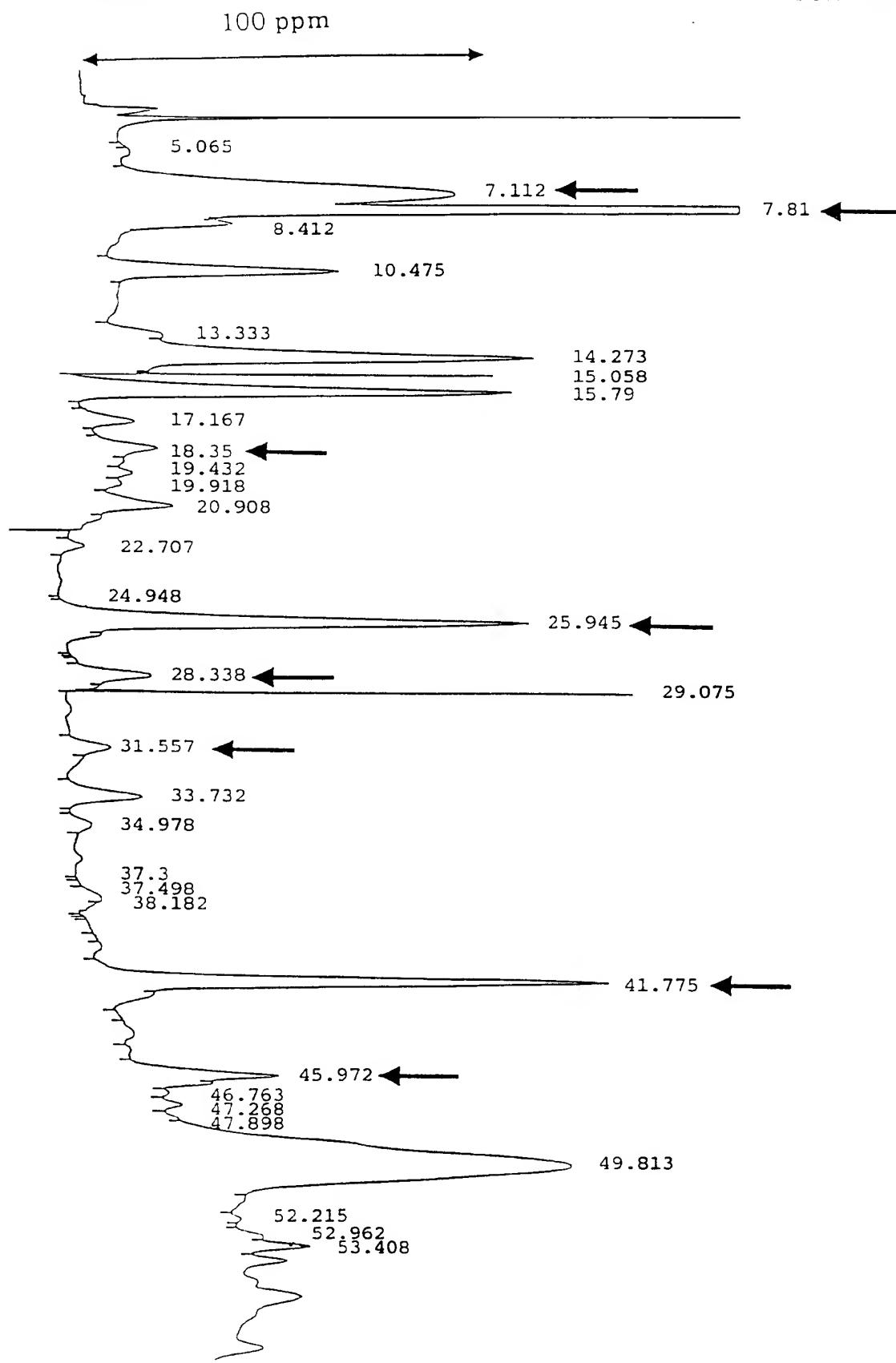
1. 植物体を超臨界水または亜臨界水で処理することからなる芳香族化合物またはその重合体の製造方法。
2. 芳香族化合物が、フェニルプロパノイド類、ピロガロール誘導体またはピロカテコール誘導体、またはこれらの一種以上の混合物である、請求項1の製造方法。
3. 植物体を水とともに加圧容器内で、100～300気圧の圧力下、250～500°Cの温度で加熱した後、該容器内をほぼ100°C以下に冷却して、生じたタール状物質を、アルコール類、アセトン、ジメチルスルフォキシド、アセトニトリルからなる群から選択される有機溶媒で抽出し、該抽出液から芳香族化合物またはその重合体を単離することからなる、植物由来の芳香族化合物またはその重合体の製造方法。
4. 加熱を300～500°Cの温度および150～300気圧の圧力下で行い、非重合状態の芳香族化合物を得る、請求項3の方法。
5. 加熱を250～400°Cの温度および100～250気圧の圧力下で行い、重合物として芳香族化合物を得る、請求項3の方法。
6. 100～300気圧の圧力下、250～500°Cの温度での加熱が、減圧下および不活性ガス中から選択される嫌気状態で、30分間以下、好ましくは2分間以下の時間行われる、請求項3の方法。
7. 植物体が、細断・細切ないし粉末化された木質部あるいは花部である、請求項6の方法。
8. 植物体1容量部を、水1～1,000、好ましくは5～200容量部とともに加圧容器内で加熱する、請求項7の方法。



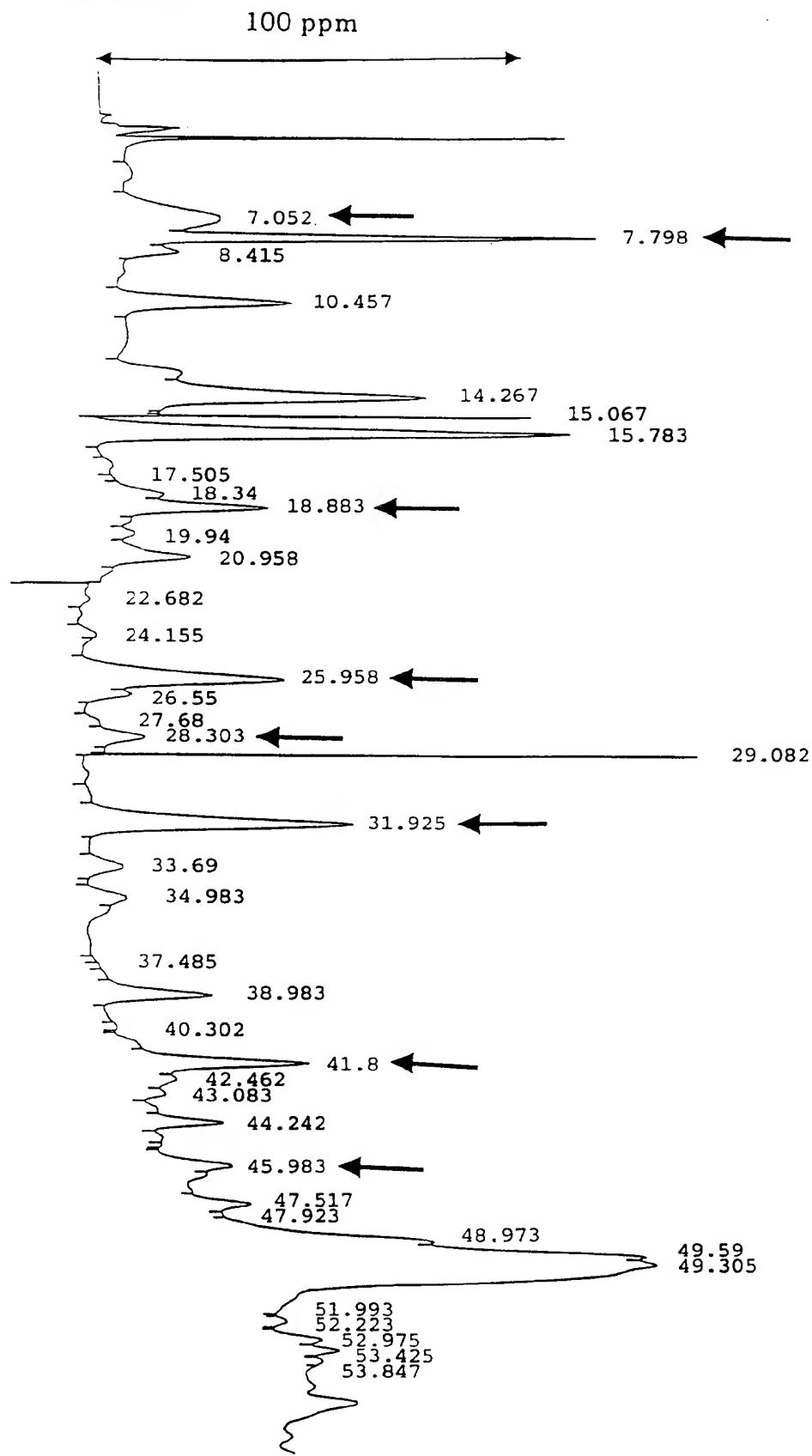
第1図 ミズナラ材の芳香族化合物



第2図 杉材の芳香族化合物



第3図 桧材の芳香族化合物



第4図 竹材の芳香族化合物

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C07B63/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C07B63/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 56-501205, A (Modar Inc.), 27 August, 1981 (27. 08. 81) & WO, 81/855, A1 & GB, 2075050, A	1-8
A	JP, 1-203496, A (Fried Krupp GmbH.), 16 August, 1989 (16. 08. 89) & EP, 320813, A1 & DE, 3743058, A1 & US, 5011594, A	1-8
A	JP, 5-31000, A (Kobe Steel,Ltd.), 9 February, 1993 (09. 02. 93) (Family: none)	1-8
A	JP, 9-327678, A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 22 December, 1997 (22. 12. 97) & DE, 19712045, A1 & US, 5777192, A & GB, 2314079, A	1-8
A	JP, 5-310602, A (Jumoku Chushutsu Seibun Riyou Gijutsu Kenkyu Kumiai), 22 November, 1993 (22. 11. 93) (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
17 June, 1999 (17. 06. 99)

Date of mailing of the international search report
29 June, 1999 (29. 06. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/01896

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl⁶ C07B63/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl⁶ C07B63/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 56-501205, A (モダール・インコーポレーテッド) 27. 8月. 1981 (27. 08. 81) & WO, 81/855, A1 & GB, 2075050, A	1-8
A	J P, 1-203496, A (フリード・クルツプ・ゲセルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング) 16. 8月. 1989 (16. 08. 89) & E P, 320813, A1 & DE, 3743058, A1 & U S, 5011594, A	1-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 06. 99

国際調査報告の発送日

29.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤森 知郎

4H 9357

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5-31000, A (株式会社神戸製鋼所) 9. 2月. 1993 (09. 02. 93) (ファミリーなし)	1-8
A	J P, 9-327678, A (工業技術院長) 22. 12月. 1997 (22. 12. 97) & DE, 19712045, A1 & US, 5777192, A & GB, 2314079, A	1-8
A	J P, 5-310602, A (樹木抽出成分利用技術研究組合) 22. 11月. 1993 (22. 11. 93) (ファミリーなし)	1-8